

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Année 1931-1932 *N° 5*

Étude de l'Hydratation
de la Glycérine par la détermination
de sa Viscosité

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Décembre 1931

PAR

Léonce LAPORTE

PHARMACIEN

JURY { MM. TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

PARIS
STÉ N^{LE} DES ÉTABLISSEMENTS VOUZELLAUD
65, RUE DE LA CHAPELLE, 65

1931

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 5

Étude de l'Hydratation de la Glycérine par la détermination de sa Viscosité

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Décembre 1931

PAR

Léonce LAPORTE

PHARMACIEN

JURY

MM. TASSILLY, *Président*
FABRE, *Professeur*
BEDEL, *Agrégé*

PARIS

STÉ NLE DES ÉTABLISSEMENTS VOUZELLAUD
65, RUE DE LA CHAPELLE, 65

1931

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN, *Doyen*, ✱, 🌿 I.
 P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, 🌿 I.
 G. DURSANT, *Secrétaire*, ✱, 🌿 I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, ✱, 🌿 I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, 🌿 I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, 🌿 I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, 🌿 I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, 🌿 I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, 🌿 I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, 🌿 I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, ✱, 🌿 I.	Physique.
DAMIENS, ✱, 🌿 I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, 🌿 I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, 🌿 I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, O. ✱, 🌿 I.	Cryptogamie et Micro- biologie.
FABRE, ✱, 🌿 I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, 🌿 I.	Professeur sans chaire.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, ✱, 🌿 I., DÉLEPINE, O. ✱,
 🌿 I. RADAIS, O. ✱, 🌿 I. et GUERBET, ✱, 🌿 I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, ✱, 🌿 I.	Législation et Déontologie pharma- ceutiques.
LAUNOY, O. ✱, 🌿 I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, 🌿 I.	Minéralogie.
BACH, 🌿 I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, 🌿 I.	MM. MASCRÉ, 🌿 I.	MM. BEDEL, 🌿 I.
PICON, 🌿 I.	FLEURY, 🌿 I.	RÉGNIER, 🌿 I.
	BACH, 🌿 I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, 🌿 I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, 🌿 I. et RÉGNIER, 🌿 I., <i>agrégés</i> , chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, 🌿 I.	Micrographie.
LEROUX, 🌿 I.	Physique.
DEVAL, 🌿 I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, 🌿 I., PICON, 🌿 I. et MASCRÉ, 🌿 I. : <i>agrégés</i> , chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef ; M. BEAULIEUX, 🌿 I.



A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR TASSILLY
Chevalier de la Légion d'Honneur

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MONSIEUR FABRE

Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie
Pharmacien des Hôpitaux de Paris

A MONSIEUR BEDEL

Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris

En témoignage de ma profonde gratitude.

A MES PARENTS

En témoignage de ma profonde affection.

MEIS ET AMICIS

INTRODUCTION

On sait que la glycérine est capable de fixer une certaine quantité d'eau, pouvant atteindre suivant les auteurs 25 à 50 %.

Monsieur le Professeur Tassilly nous a demandé de déterminer comment se fait cette fixation, en vase ouvert, en atmosphère humide, dans les conditions ordinaires de température et de pression, dans le but de fixer les limites de cette hydratation et la vitesse avec laquelle elle se produit.

A cet effet, nous avons eu recours à une méthode physique basée sur la mesure de la viscosité.

Le mémoire que nous avons l'honneur de présenter devant la Faculté se divise en trois parties :

1^o Définition de la viscosité et description des appareils employés pour la détermination de cette viscosité.

2^o Détermination de la viscosité de la glycérine pure et de la glycérine contenant des proportions déterminées d'eau.

3^o Hydratation de la glycérine, détermination de cette hydratation dans un milieu défini par sa température et

son état hygrométrique, vitesse de cette hydratation en fonction du temps.

Enfin nous déterminerons si cette viscosité est superficielle ou si elle s'étend uniformément dans tout le liquide.

Avant de développer ces différents chapitres, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui nous ont témoigné une si bienveillante attention.

Tout d'abord, nous sommes heureux d'exprimer respectueusement à notre Maître, M. le Professeur Tassilly, qui voulut bien nous accueillir dans son Laboratoire, l'expression de notre profonde et infinie reconnaissance. Pour ses précieux conseils, ses encouragements, l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter à notre travail, nous le remercions bien sincèrement.

Nous tenons à remercier particulièrement M. le Professeur Fabre et M. le Professeur agrégé Bedel d'avoir bien voulu nous faire l'honneur d'accepter de siéger dans le jury de notre thèse.

Que M. Gesteau, assistant de Physique à la Faculté de Pharmacie, trouve ici l'expression de notre plus vive reconnaissance pour les nombreux et judicieux conseils qu'il voulut bien nous donner en toutes occasions.

PREMIÈRE PARTIE

VISCOSITÉS ET VISCOSIMÈTRES

Le coefficient de viscosité (1) est la force tangentielle par unité de surface, prise sur l'un quelconque de deux plans parallèles, placés à l'unité de distance, séparés par le liquide visqueux, l'un de ces plans étant fixe et l'autre se déplaçant avec l'unité de vitesse

$$\eta = \frac{Fd}{Sv} \quad (1)$$

formule dans laquelle : F est la force à laquelle est soumise la surface mobile ;

d sa distance au point fixe ;

S sa surface ;

v sa vitesse.

η est le coefficient de viscosité : on l'exprime en poises ; poise = dyne.

La poise est l'unité C G S de viscosité ; elle vaut pratiquement 100 fois la viscosité de l'eau à la température de 20°.

On utilise surtout un sous-multiple : le centipoise. Ce coefficient de viscosité diminue très vite quand la température s'élève ; à température constante il ne varie que très peu avec la pression.

La viscosité absolue est donnée par la formule de Poiseuille (2) relative à l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires :

$$\eta = \left(\frac{\pi R^4}{8L} \right) p \frac{t}{v} \quad (2)$$

Dans cette formule R est le rayon du tube capillaire.

L sa longueur;

t la durée d'écoulement sous une pression p ;

v le volume de liquide écoulé.

La viscosité spécifique a d'un liquide à t° est par définition le rapport des viscosités absolues de ce liquide à t° et de l'eau à 0°

$$a = \frac{A}{A_0}$$

Entre les viscosités absolues C G S et spécifiques d'un même liquide on a la relation :

$$a = \frac{A}{0,018}$$

0,018 est la viscosité absolue de l'eau à 0° , tandis que sa viscosité relative est égale à 1.

La fluidité est l'inverse de la viscosité: si la viscosité d'un liquide est de $2/3$ par exemple, sa fluidité sera exprimée par la fraction $3/2$.

La détermination des quantités p , R , L , v de la formule de Poiseuille constitue un ensemble de mesures qu'il est préférable d'éviter. On opère généralement avec un liquide type, de viscosité connue et on observe le temps nécessaire à l'écoulement d'une certaine quantité de liquide.

En se plaçant toujours dans les mêmes conditions, la formule $\frac{\pi R^4}{8L} \frac{p}{v}$, est une constante et on a :

$$\tau = Kt$$

On peut encore, toutes choses égales d'ailleurs, déterminer la quantité de liquide écoulé dans un temps donné.

C'est alors $\left(\frac{\pi R^4}{8L} pt \right)$ qui est la constante et on a :

$$\tau = K' \frac{1}{V}$$

La détermination expérimentale des coefficients de viscosité s'effectue au moyen d'appareils divers connus sous le nom de viscosimètres. Ils peuvent se diviser en trois groupes (3) nous donnant :

1^o Des mesures de viscosités *absolues*;

2^o Des mesures de viscosités *relatives*, où l'on compare à un étalon;

3^o Des mesures viscosimétriques industrielles qui sont le plus souvent employées.

Viscosimètres absolus. — Avec ces appareils, on détermine directement en valeur absolue le coefficient de viscosité d'après les dimensions de l'appareil lui-même et une mesure d'intervalle de temps. Nous citerons comme type de ces appareils le *viscosimètre de Vlès* (3). Il se compose essentiellement d'un tube capillaire horizontal de 25 centimètres de longueur. Une des extrémités du tube communique à un flacon de Mariotte de 200 cm³ environ, l'autre extrémité est munie d'un déversoir.

On mesure la hauteur H comprise entre l'orifice du déversoir et celui du vase de Mariotte, le diamètre R du tube capillaire, sa longueur; le débit est mesuré par pesée.

En posant $M = Vd$, la formule de Poiseuille devient :

$$\eta = \left(\frac{\pi Hg R^4}{8L} \right) \frac{Mt}{V^2} = Ch \frac{Mt}{V^2}$$

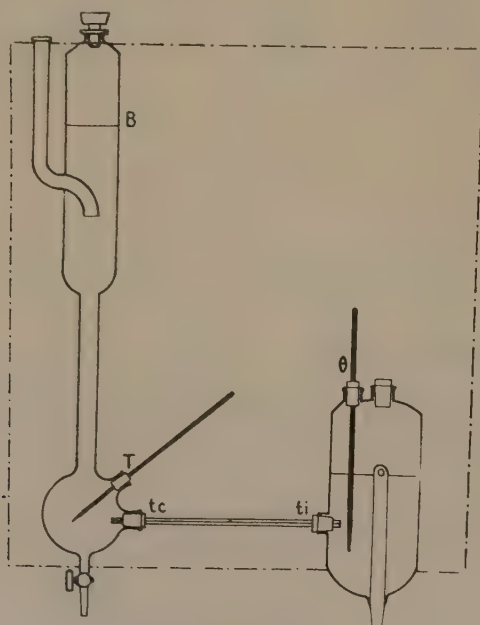
Avec $C = C^{te}$ pour un tube donné, $h.C^{te}$ également, le volume du ballon toujours le même, on a :

$$\eta = AMl$$

A = constante du dispositif;

M = poids spécifique;

l = temps d'écoulement.



Viscosimètre VLÈS

tc — ti tube capillaire

T — θ thermomètres

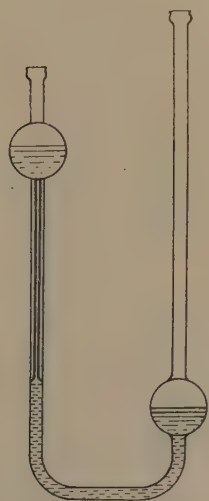
B Flacon de Mariotte

Avec cet appareil on utilise des capillaires différents suivant les viscosités.

Viscosimètres relatifs. — Ces appareils donnent simplement une viscosité par rapport à un étalon qui généralement est l'eau

$$\frac{D}{D_0}$$

Nous citerons le viscosimètre Ostwald et le viscosimètre de Baume.



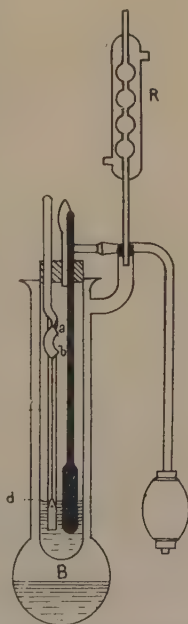
Viscosimètre d'Ostwald

Viscosimètre Ostwald. (4). — Ce viscosimètre donne les résultats en poises. Il comprend simplement un tube en U muni d'une boule dans chaque branche. On mesure le temps d'écoulement du liquide contenu dans la boule. Soit pour un liquide de densité d un temps d'écoulement t et pour l'eau de densité d_0 un temps d'écoulement t_0 on a

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{td}{t_0 d_0} = \eta_r$$

viscosité relative.

Viscosimètre de Baume. (5). — Il se compose d'un tube capillaire vertical terminé à sa partie supérieure par une ampoule limitée par deux traits de jauge. Ce tube est placé dans un autre tube plus large. On note la durée d'écoulement du liquide entre les deux repères.



Viscosimètre de Baume
R) réfrigérant
b.d.) capillaire
a.b.) ampoule

$$\text{On a } \eta = Kdl.$$

l = temps d'écoulement.

d = densité du liquide à la température de l'expérience.

K = constante de l'appareil.

Cette constante K est étalonnée avec de l'eau de telle sorte que c'est une viscosité relative que l'on mesure.

Cet appareil possède des capillaires différents suivant les viscosités à mesurer.

Viscosimètres industriels.— Les tubes viscosimétriques sont employés d'une façon courante (appareils de Baume, Vlès) pour les mesures pratiques ou commerciales de la viscosité. Pour réduire le temps exigé par les mesures, pour simplifier les appareils et diminuer leur fragilité, on se sert dans ces instruments de tubes plus courts que dans les viscosimètres absolus. Dans certains d'entre eux le tube d'écoulement est réduit à un simple orifice. On comprend aisément que la correction exigée pour tenir compte des effets perturbateurs aux extrémités du tube devient très importante dans le cas de ces instruments à tube court. La durée d'écoulement du liquide n'est plus proportionnelle à sa viscosité. Pour obtenir des résultats suffisamment précis, il faut calibrer ces instruments par comparaison avec un viscosimètre absolu. Ce mode de calibrage n'a pas été généralement adopté, et on exprime les viscosités non pas au moyen d'unités physiques ou mécaniques, les seules qui puissent être introduites dans les calculs, mais par le nombre de minutes ou de secondes nécessaires pour l'écoulement d'un certain volume à travers tel ou tel des modèles les plus connus de viscosimètres commerciaux. C'est ainsi qu'on est arrivé à faire usage d'autant de viscosités qu'il y a de fabricants de viscosimètres, du reste absolument arbitraires, sans rapport les unes avec les autres

et dépourvues de toute signification mécanique. Aussi dans tous ces appareils est-il nécessaire de connaître toutes les conditions expérimentales (température, quantité de liquide employé) de la mesure de cette viscosité.

Ces différents viscosimètres peuvent se ramener à trois types principaux (3).

1° Viscosimètres à écoulement, dans lesquels on mesure le temps d'écoulement d'un volume donné (viscosité), Engler-Redwood, etc.

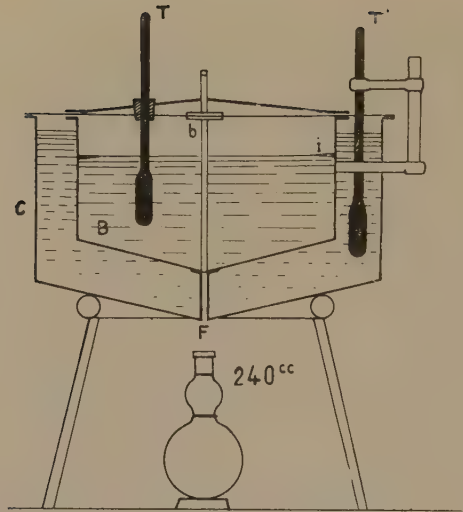
2° Viscosimètres à écoulement dans lesquels on mesure le volume écoulé pendant un temps donné (fluidité), type Barbey.

3° Viscosimètres non fondés sur l'écoulement.

Viscosimètre Engler (6). — Le degré de viscosité Engler à t° est par définition le rapport du temps d'écoulement d'un volume V d'huile à t° et d'un même volume d'eau à 20° à travers le tube capillaire de l'appareil Engler.

Le viscosimètre se compose de deux récipients concentriques en laiton. Le récipient extérieur chauffé au moyen d'une rampe à gaz sert de bain-marie; on peut, de cette façon, élever et maintenir la température au degré voulu. Dans le récipient intérieur, on verse le liquide à étudier jusqu'à un niveau indiqué par trois repères représentant 240 cm^3 de liquide. Le tube d'écoulement en platine, légèrement conique, traverse les deux récipients; ses dimensions sont les suivantes : diamètre intérieur, 2,9 mm. en haut, 2,8 mm. en bas, longueur 20 mm. Il est fermé par un pointeau que l'on retire pour faire écouler le liquide. Celui-ci est reçu dans un flacon jaugé de forme spéciale ayant deux traits de repère, l'un à 200 cm^3 , l'autre à 240 cm^3 .

Deux thermomètres indiquent les températures. On mesure le temps d'écoulement T , de 200 cm^3 de liquide



Viscosimètre ENGLER

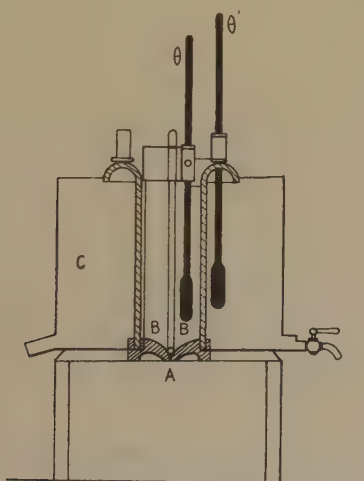
- T T') thermomètres
- F) orifice d'écoulement
- i) repères
- B) récipient intérieur
- C) récipient extérieur
- b) pointeau

à une température donnée; la même expérience est répétée avec de l'eau à 20° centésimaux. On a T_1 ; on donne le nom de viscosité relative ou viscosité Engler à t° au rapport $\frac{T}{T_1}$.

Viscosimètre Redwood (7). — Le viscosimètre Redwood employé en Angleterre a beaucoup de rapport avec celui d'Engler. Le récipient intérieur, de 88 mm. de profondeur et 47 mm. de diamètre, est en cuivre argenté. Il est placé dans un bain-marie portant latéralement un tube fermé à son extrémité, par laquelle on chauffe le liquide au moyen d'un bec Bunsen. Le liquide chauffé est uniformément répandu au moyen d'un agitateur mécanique. L'orifice

d'écoulement en agate peut être fermé par une petite sphère en bronze argenté suspendue à une tige.

La viscosité Redwood est déterminée par le temps d'écoulement de 50 cm³ de liquide.



Viscosimètre REDWOOD

- B B) récipient intérieur
- A) orifice d'écoulement
- θ θ') thermomètres
- C) bain-marie

L'appareil est construit de telle sorte que 50 cm³ d'huile de colza, de densité 0,915 à 60° F (15°5 C) s'écoulent en 535 secondes.

Citons également le viscosimètre d'Allen (7) et le viscosimètre de Reishauer (8) modifié par Schmid, qui sont des modifications de celui de Redwood.

Viscosimètre Saybol (9). — Ce viscosimètre n'existe pas dans le commerce; il paraît être employé exclusivement par la Standard Oil Cie. Il en existerait trois types :

A. servant pour les huiles de graissage des machines électriques;

B. servant pour les huiles plus visqueuses chauffées à 70° F;

C. servant pour les huiles de graissage à cylindre chauffées à 200° F.

Il ressemble à celui d'Engler. Il en diffère seulement par les dimensions. Le bain-marie est très grand par rapport au récipient intérieur. Le tube d'écoulement est entouré par un autre tube qui se prolonge au-dessous de l'orifice.

L'appareil est construit de telle sorte que 60 cm³ d'eau à 60° F (15°5 C) doivent s'écouler en soixante secondes.

La viscosité Saybolt est le temps d'écoulement en secondes de 60 cm³ d'huile à 100° et 210° F (37°5 et 99° C).

A titre de comparaison, voici le temps d'écoulement dans ces divers appareils d'après Meissner (10).

<i>Temps d'écoulement en secondes.</i>				
	AC°	Engler	Redwood	Saybolt
		200 cm ³	50 cm ³	60 cm ³
Eau.....	20	51,39	26,47	28,55
Huile de colza...	50	237,00	142,50	169,10
Huile de graissage	120	2527	1490	1759

Le viscosimètre d'Engler nécessite comme on le voit beaucoup plus de temps que les autres appareils, et la quantité de liquide est beaucoup plus considérable. Cependant on peut faire couler des quantités moindres

de liquide et multiplier par des constantes déterminées. D'après Holde (11) les durées d'écoulement de 50 cm³ ou de 100 cm³ sont proportionnelles à celles de 200 cm³. On multiplie le temps d'écoulement par 11,95 si on recueille 20 cm³, par 5,03 si on recueille 50 cm³, par 2,352 si on recueille 100 cm³.

Nous citerons pour mémoire l'appareil de Lamansky Nobel (12) employé en Russie, l'appareil de Schubler (13) et le viscosimètre universel de Chercheffsky (14). Celui-ci permet de se placer dans les conditions de n'importe lequel des appareils précédents, en modifiant à volonté le diamètre et la longueur du tube d'écoulement.

Viscosimètre Killing (15). — Enfin nous ne pouvons passer sous silence le viscosimètre de Killing, qui sert surtout pour l'essai des beurres.

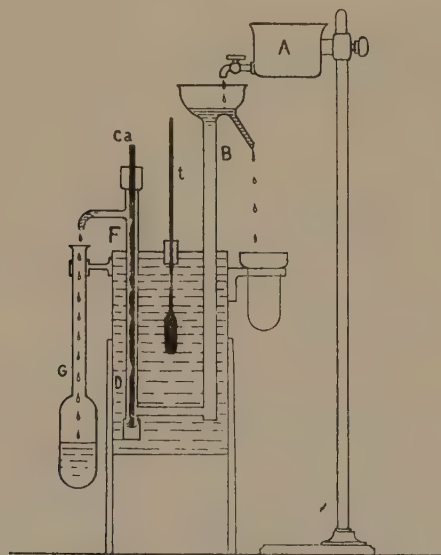
Il se compose d'une pipette à deux traits de jauge portant un robinet à la partie supérieure. Cette pipette est fixée dans un récipient en laiton servant de bain-marie. Deux thermomètres, l'un placé dans le renflement de la pipette, l'autre dans le bain-marie, donnent les températures de l'expérience; un récipient reçoit le liquide écoulé.

La viscosité se détermine en mesurant la durée d'écoulement du liquide entre les deux traits de jauge que l'on rapporte à celle de l'eau à la même température.

Avec cet appareil la viscosité du beurre serait à 40° 276,3; celle de la margarine 314,7.

Ixomètre Barbey (16). — L'ixomètre Barbey détermine la fluidité d'un liquide, c'est-à-dire l'inverse de la viscosité. Contrairement aux précédents, avec cet appareil on mesure le volume recueilli, la durée d'écoulement étant constante. Il comprend principalement un tube en U en laiton. La branche B plus grande mesure 13 mm. de diamètre; à sa partie supérieure se trouve un entonnoir avec

un tube à trop plein ; l'autre branche D plus petite a 5 mm. de diamètre avec au sommet un déversoir par où s'écoule l'huile. A l'intérieur de ce tube se trouve une tige cylindrique en acier étiré de 4 mm. et rigoureusement centrée. Nous avons ainsi un système capillaire par lequel se produit l'écoulement ; ses dimensions sont les suivantes :



Ixomètre BARBEY

- Ca) Capillaire
- BDF) tube de circulation de l'huile
- t) thermomètre
- A) réservoir d'huile
- G) récipient recevant l'huile

longueur 20 cm., largeur 0,5 mm. Le tube horizontal reliant les deux branches a 8 mm. de diamètre. Une boule à robinet A sert à contenir l'huile d'où elle s'écoule dans l'entonnoir pendant toute la durée de l'essai. L'écoulement a ainsi lieu sous pression constante. Cet ensemble est placé dans un récipient en laiton servant de bain-marie,

chauffé par une couronne à gaz. Un thermomètre indique la température du bain-marie. Enfin un tube en verre gradué G reçoit l'huile de l'expérience et un entonnoir le trop plein.

Cet appareil est construit de telle sorte que sous pression constante de 100 mm. de liquide à 35° l'huile de colza brute fraîchement préparée marque 100 degrés de fluidité.

La durée d'écoulement, étant d'une heure, était beaucoup trop longue ; aussi emploie-t-on actuellement des tubes gradués en $1/6$ de centimètre cube. Avec ces tubes la mesure de la fluidité Barbey se fait en dix minutes.

Viscosimètres non fondés sur l'écoulement. — Avec les différents appareils que nous venons de décrire, on mesure soit le temps d'écoulement, soit la quantité de liquide écoulé en un temps donné. Mais la mesure de la viscosité peut se faire par d'autres phénomènes que ceux d'écoulement en tube capillaire.

Viscosimètre à torsion de M. Doolittle (17). — Ce viscosimètre est basé sur le principe de la balance de torsion. Un fil d'acier suspendu à un support fixe et portant une aiguille qui se meut dans un cadran horizontal est terminé par une palette plongeant dans l'huile à essayer. Celle-ci est contenue dans un récipient entouré d'un bain-marie pour obtenir une température constante. Au commencement de l'expérience, on fait subir au fil d'acier une torsion de 360° et on mesure le temps employé par l'aiguille pour accomplir une circonférence entière. Ce temps sera d'autant plus long que la viscosité sera plus grande et que la résistance de la palette sera plus considérable.

Viscosimètre de Jones (18). — Avec cet appareil, on mesure le temps que met une bille tombant dans l'huile pour passer entre deux repères distants de 10 centimètres. La viscosité sera d'autant plus grande que le temps employé

par la bille sera plus long. Les résultats peuvent s'exprimer en poises et sont donnés par la formule :

$$\tau = \frac{2}{9} g a^2 \left(\frac{d-d'}{10} \right) t$$

où nous avons :

a diamètre de la bille en cm.

d densité de la bille.

d' densité de l'huile.

t temps en secondes.

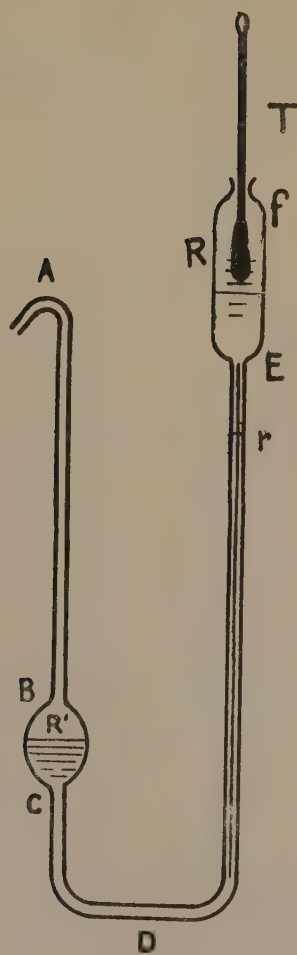
Vicosimètre employé dans nos expériences

VISCOSIMÈTRE POUR COLLODIUMS

Modèle E. P. F.

Comme on le voit, la définition de la viscosité, de même que sa détermination, a donné lieu à de nombreuses critiques. Les différents résultats obtenus varient avec les appareils employés et les conditions dans lesquelles on opère. Il n'y a plus une viscosité mais des viscosités. Il faut donc dans la détermination de la viscosité opérer toujours dans les mêmes conditions et avec un appareil étalonné avec une solution type. A notre point de vue la viscosité la plus réelle serait la viscosité obtenue avec un appareil construit d'après les lois de Poiseuille.

Le viscosimètre d'Engler, d'un maniement facile, n'a pu être employé au cours de nos expériences. Si les résultats sont précis pour les huiles dont la viscosité est peu élevée, il n'en est pas de même pour les liquides dont la viscosité est grande, et cela pour les raisons suivantes : la première difficulté consiste à maintenir pendant tout le temps que dure l'expérience le liquide employé à une température constante, surtout lorsque l'expérience dépasse 250 minutes comme dans le cas de la glycérine à 10°. Une autre cause d'erreur provient de ce que le liquide reçu dans le ballon jaugé n'est plus à la température de l'expérience, et par conséquent le volume recueilli n'est pas toujours le même. Il résulte de ces considérations que les conditions nécessaires pour avoir des résultats précis sur la viscosité de la glycérine sont :



Viscosimètre pour collodion.

1^o Température constante;

2^o Pression se rapprochant le plus possible d'une constante.

C'est pour ces raisons que nous avons choisi le viscosimètre pour collodions modèle E.P.F. Ce viscosimètre a pour principe la résistance opposée par les tubes de petit diamètre à l'écoulement des liquides qui les parcourent sur une longueur plus ou moins grande.

Description de l'appareil. — Il se compose d'un tube en forme de U. La boule inférieure BC porte un trait de repère R'. Le réservoir cylindrique supérieur EF porte une grande division de repère R, au dessus et au dessous de laquelle sont tracés cinq traits équidistants de plus petite largeur.

Au-dessous de ce cylindre se trouve un repère (*r*) en émail. L'extrémité supérieure du réservoir est rétrécie pour recevoir un thermomètre (T) supporté par un bouchon. Ce thermomètre est destiné à faire connaître aussi exactement que possible la température du liquide dont on étudie la viscosité.

Une pince en bois à charnière s'ouvrant en deux parties permet de maintenir l'appareil par le col du réservoir, tout en laissant le passage de la branche A-B.

Une poire soufflante avec robinet à trois voies et tube de caoutchouc s'adaptant à l'extrémité de A permet de faire monter le liquide de la boule BC dans le réservoir EF et de le laisser redescendre pour la mesure de la viscosité.

Un vase de dimensions suffisantes est rempli d'eau pour maintenir l'appareil et le liquide qu'il contient à la température convenable et éviter les trop brusques variations de cette dernière.

Un compte-secondes complète l'appareillage nécessaire.

La viscosité d'un liquide est déterminée par le nombre de secondes qui s'écoulent entre le passage du niveau supérieur du liquide au repère (R) et le passage au repère (*r*). Ces appareils sont tarés pour donner cent secondes comme viscosité d'un liquide type maintenu à la température de 20° centésimaux.

Ce liquide type est composé en volumes de :

58,5 parties de glycérine pure;

41,5 parties d'eau distillée.

Sa densité est 1.155.

Mode opératoire. — L'appareil étant maintenu dans sa pince et placé dans le vase rempli d'eau à la température voulue, on verse par la tubulure du réservoir cylindrique le liquide à essayer, en quantité telle que son niveau atteigne le repère R' tracé sur la boule BC.

On laisse le liquide dans la boule un temps suffisant pour qu'il prenne bien la température du bain-marie.

A l'aide de la poire soufflante, on fait monter le liquide dans la partie cylindrique du réservoir, de façon à pouvoir lire la température indiquée par le thermomètre que l'on a placé dans le col. Si la température n'est pas bien équilibrée, on laisse redescendre le liquide dans la boule et on recommence l'opération quelque temps après, comme il vient d'être dit.

Quand le thermomètre marque la température que l'on veut obtenir, à l'aide de la poire soufflante, on fait monter le liquide dans le réservoir cylindrique à environ un centimètre au-dessus du repère R. On tourne la clef du robinet dans la position qui établit la communication à l'air libre et on suit l'abaissement du niveau dans le réservoir EF. Au moment où le bas du ménisque affleure le trait R, on met le chronomètre en marche et on l'arrête au moment

précis où le niveau passe en regard du repère en émail (r), situé au-dessous du réservoir EF.

On note la durée d'écoulement: c'est la mesure de la viscosité du liquide essayé.

Il faut faire les expériences à la même température, les variations de cette dernière pouvant produire des variations de l'ordre de 4 secondes par degré pour une durée d'écoulement de 100 secondes. Comme la viscosité de la glycérine est élevée, pour éviter de telles erreurs nous avons fait nos expériences dans un thermostat. Nous avons ainsi une température constante, la quantité de liquide étant toujours la même, nous avons la charge d'écoulement constante.

Mais nous avons été obligé de modifier légèrement notre appareil pour que celui-ci puisse entrer dans le thermostat. La longueur du tube capillaire, qui était primitivement de 250 millimètres, a été ramené à 200 millimètres; aussi nous avons de nouveau étalonné notre appareil.

Pour obtenir 100 secondes comme temps d'écoulement, à la température de 20°, le liquide type est composé en volume de :

54,2 parties de glycérine pure;

45,8 parties d'eau distillée.

Sa densité est 1.144.

Nous introduisons directement l'appareil dans le thermostat. Celui-ci se compose d'un récipient cylindrique entouré de feutre pour éviter l'influence de la température extérieure. Un régulateur automatique de température avec un thermomètre à plusieurs branches permet d'obtenir la stabilité thermique pour quatre températures : 10-15-20° 25° centésimaux.

DEUXIÈME PARTIE

VISCOSITÉ DE LA GLYCÉRINE PURE ET DE LA GLYCÉRINE CONTENANT DES PROPORTIONS D'EAU DÉTERMINÉES

Dans cette seconde partie nous déterminons la viscosité de la glycérine pure et de la glycérine contenant de l'eau aux températures de 10-15-20-25° centésimaux.

Pour éviter les erreurs dues à l'augmentation du volume des liquides par la chaleur, nous avons fait tous nos mélanges à 20°.

Nous avons déterminé les viscosités jusqu'à 24 % d'eau.

Nous avons construit les courbes en fonction de la température et de la viscosité.

De même au cours de toutes nos expériences nous avons employé le même échantillon de glycérine : glycérine pure à 30° Bé; $D = 1263$. En effet plusieurs échantillons de glycérine nous ont donné des résultats différents, des quantités minimales d'eau faisant varier la viscosité dans des proportions considérables.

Voici à titre d'indication la viscosité exprimée en secondes

de quatre échantillons de glycérine différents, la température de l'expérience étant de 10°.

Echantillons	Viscosité en secondes à 10°
N° 1	21.836 sec.
N° 2	22.155 sec.
N° 3	22.262 sec.
N° 4	22.593 sec.

Nous remarquons qu'il y a même des écarts assez sensibles : ainsi entre les Nos 1 et 2, nous avons une différence de viscosité de 681 secondes, alors qu'entre les Nos 2 et 3, la différence est seulement de 107 secondes.

Nous avons pris la glycérine N° 3, temps d'écoulement 22.262 secondes, $D = 1263$.

Nous exprimons le degré de viscosité en secondes; toutefois pour simplifier les calculs, pour construire les courbes nous prendrons comme unité cent secondes. Nous avons en effet déjà dit que notre appareil était construit de sorte que 54,2 parties de glycérine et 45,8 parties d'eau mettaient pour s'écouler à travers le tube capillaire de notre viscosimètre cent secondes.

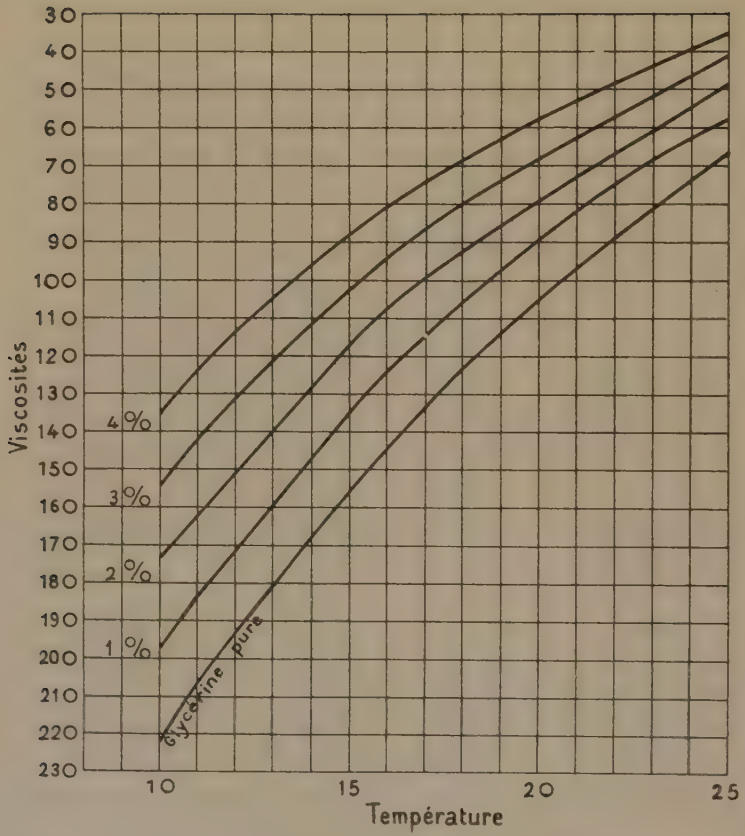
Nous avons pensé qu'il était préférable de mesurer les viscosités de la glycérine pure et de la glycérine hydratée aux températures de 10-15-20-25°. Certes le temps d'écoulement est beaucoup plus long qu'aux températures élevées; mais dans notre travail nous nous proposons de mesurer l'hydratation de la glycérine dans les conditions normales de température et de pression. Aussi croyons-nous qu'il est inutile de dépasser 25°.

De plus, à ces températures, nous avons des écarts beaucoup plus grands de viscosité: donc moins de chance d'erreur.

Nos mélanges glycérine et eau ont été faits en volume. Pour mesurer l'eau nous nous sommes servis du compte-goutte normal. Cette façon de procéder est un peu critiquable, une goutte d'eau faisant varier la viscosité de la glycérine de plusieurs secondes; mais les écarts étant assez grands entre les viscosités de la glycérine hydratée, une erreur de quelques secondes devient négligeable.

Voici nos différents résultats, d'abord avec de la glycérine pure, puis avec de la glycérine contenant de l'eau en proportions connues.

<i>Glycérine pure.</i>			
Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	371,02	22262	222,62
15°	259,12	15552	155,52
20°	174,46	10486	104,86
25°	112,02	6722	67,22
<i>Glycérine à 1 % d'eau en volume.</i>			
Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	329,52	19792	197,92
15°	224,33	13473	134,73
20°	149,44	8984	89,84
25°	96,14	5774	57,74



Courbes indiquant les variations de la viscosité en fonction de la température

Glycérine pure
Glycérine à 1 % d'eau en volume
Glycérine à 2 % d'eau en volume
Glycérine à 3 % d'eau en volume
Glycérine à 4 % d'eau en volume

Glycérine à 2 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	290,39	17439	174,39
15°	194,51	11691	116,91
20°	132,45	7965	79,65
25°	81,32	4892	48,92

Glycérine à 3 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	257,44	15464	154,64
15°	170,16	10216	102,16
20°	114,12	6852	68,52
25°	68,11	4091	40,91

Glycérine à 4 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	226,09	13569	135,69
15°	147,40	8860	88,60
20°	99,29	5969	59,69
25°	58,42	3522	35,22

Glycérine à 5 % d'eau en volume.

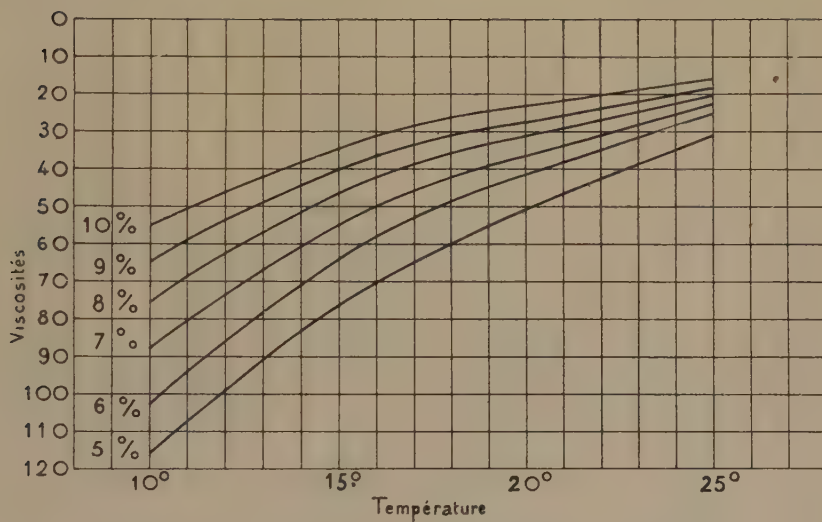
Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	193,11	11591	115,91
15°	127,25	7645	76,45
20°	84,26	5066	50,66
25°	51,07	3067	30,67

Glycérine à 6 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	172,14	10334	103,34
15°	107,48	6468	64,68
20°	71,54	4314	43,14
25°	44,52	2692	26,92

Glycérine à 7 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	146,22	8782	87,82
15°	91,05	5465	54,65
20°	61,24	3684	36,84
25°	39,32	2372	23,72



Courbes indiquant les variations de la viscosité en fonction de la température

Glycérine à 5 % d'eau en volume
Glycérine à 6 % d'eau en volume
Glycérine à 7 % d'eau en volume
Glycérine à 8 % d'eau en volume
Glycérine à 9 % d'eau en volume
Glycérine à 10 % d'eau en volume

Glycérine à 8 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	125,57	7557	75,57
15°	77,36	4656	46,56
20°	52,39	3159	31,59
25°	34,46	2086	20,86

Glycérine à 9 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	107,56	6476	64,76
15°	66,42	4002	40,02
20°	45,41	2741	27,41
25°	30,43	1843	18,43

Glycérine à 10 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	92,39	5559	55,59
15°	57,48	3468	34,68
20°	38,45	2325	23,25
25°	27,12	1632	16,32

Glycérine à 11 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	74,38	4778	47,78
15°	50,03	3003	30,03
20°	33,24	2004	20,04
25°	24,10	1450	14,50

Glycérine à 12 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	66,31	3991	39,91
15°	44,33	2673	26,73
20°	29,19	1759	17,59
25°	21,38	1298	12,98

Glycérine à 13 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	56,53	3413	34,13
15°	38,02	2282	22,82
20°	26,01	1561	15,61
25°	19,16	1156	11,56

Glycérine à 14 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	47,35	2855	28,55
15°	32,41	1961	19,61
20°	23,45	1425	14,25
25°	17,09	1029	10,29

Glycérine à 15 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	41,05	2465	24,65
15°	28,13	1693	16,93
20°	21,35	1295	12,95
25°	15,12	912	9,12

Glycérine à 16 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	36,17	2177	21,77
15°	24,47	1487	14,87
20°	18,26	1106	11,06
25°	13,29	809	8,09

Glycérine à 17 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	32,56	1956	19,56
15°	21,56	1316	13,16
20°	17,05	1025	10,25
25°	12,04	724	7,24

Glycérine à 18 % d'eau en volume.

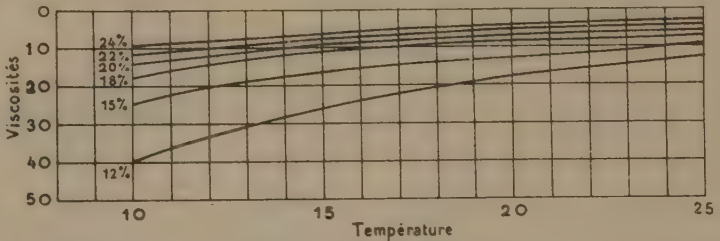
Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	29,24	1764	17,64
15°	19,34	1174	11,74
20°	15,04	909	9,09
25°	10,56	656	6,56

Glycérine à 19 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	26,55	1615	16,15
15°	17,34	1054	10,54
20°	13,34	814	8,14
25°	10,03	603	6,03

Glycérine à 20 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	24,38	1478	14,78
15°	16,11	971	9,71
20°	12,31	751	7,51
25°	9,21	561	5,61



Courbes indiquant les variations de la viscosité en fonction de la température.

Glycérine à 12% d'eau en volume — Glycérine à 15% d'eau en volume
 Glycérine à 18% d'eau en volume — Glycérine à 20% d'eau en volume
 Glycérine à 22% d'eau en volume — Glycérine à 24% d'eau en volume

Glycérine à 22 % d'eau en volume.

Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	19,09	1149	11,49
15°	13,32	812	8,12
20°	9,45	515	5,15
25°	7,12	432	4,32

<i>Glycérine à 24 % d'eau en volume.</i>			
Température	Minutes	Secondes	Unités viscosimétriques
10°	15,12	912	9,12
15°	11,25	685	6,85
20°	7,57	477	4,77
25°	6,04	364	3,64

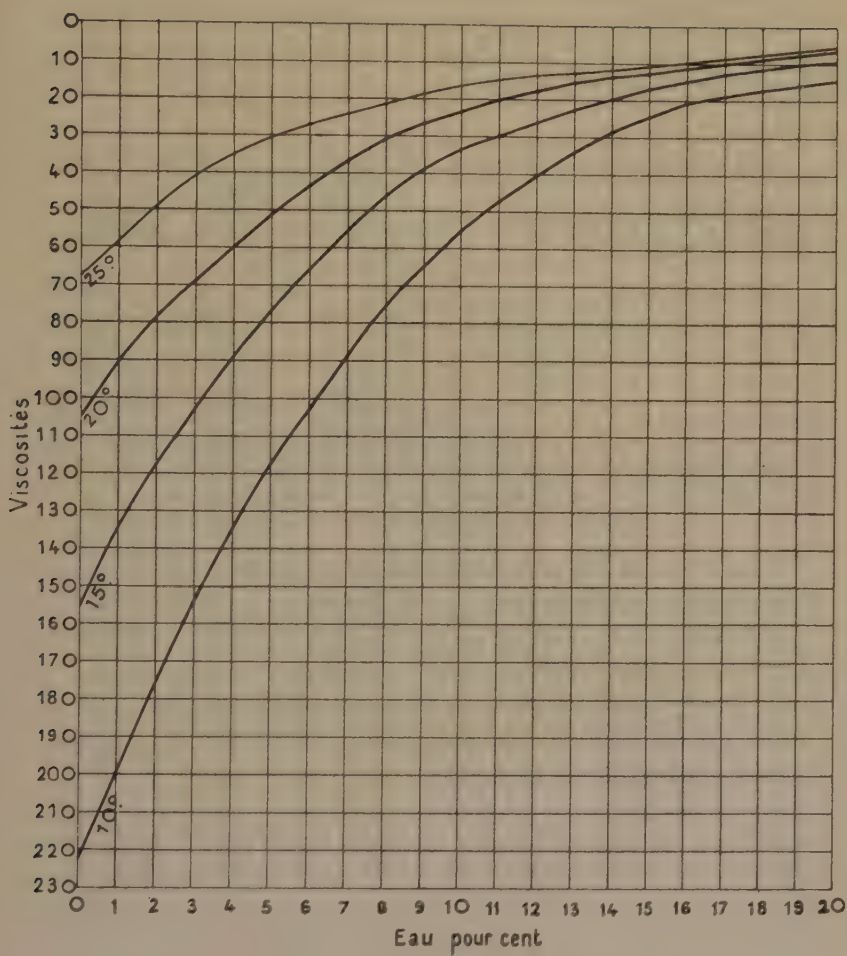
Nous avons placé en abscisses les températures et en ordonnées les viscosités. Nous avons des hyperboles.

Les résultats précédents nous montrent que la viscosité de la glycérine varie beaucoup avec la température; ainsi, avec la glycérine pure, la viscosité qui à 10° est de 22262 secondes, à 25° est de 6722 secondes, soit une différence de 15640 secondes pour 15°. Pour 5° (entre 20° et 25°), nous avons un écart de 3764 secondes. Ces résultats sont pour la glycérine pure; si nous passons à la glycérine contenant 10 % d'eau, la viscosité ayant diminué, les différences sont moins grandes : entre 10° et 25°, nous avons 5471 secondes, et entre 20° et 25°, 1173 secondes.

Nous remarquons aussi que la viscosité diminue très vite à mesure que la glycérine s'hydrate. Pour 1 % d'eau, la viscosité à 20° a diminué de 1502 secondes. Cette viscosité, qui a 1 % d'eau est de 8984 secondes, à 5 % d'eau passe à 5066 secondes pour atteindre 2325 secondes à 10%. 1295 secondes à 15% d'eau et 477 secondes à 24% d'eau, la température étant toujours de 20° centésimaux.

Des résultats précédents nous déduirons les tableaux suivants qui par simple lecture nous donneront la viscosité correspondante à une glycérine hydratée, la mesure de cette viscosité ayant été faite avec notre appareil à une des températures indiquées et le résultat ayant été exprimé en unités viscosimétriques correspondantes.

Volume d'eau pour cent de glycérine	Unités viscosimétriques			
	10°	15°	20°	25°
0	222,62	155,52	104,86	67,22
1	197,92	134,73	89,84	57,74
2	174,39	116,99	79,65	48,92
3	154,64	102,16	68,52	40,91
4	135,69	88,60	59,69	35,22
5	115,91	76,45	50,66	30,67
6	103,34	64,68	43,14	26,92
7	87,82	54,65	36,84	23,72
8	75,57	46,56	31,59	20,86
9	64,76	40,02	27,41	18,43
10	55,59	34,68	23,25	16,32
11	47,78	30,03	20,04	14,50
12	39,91	26,73	17,59	12,98
13	34,13	22,82	15,61	11,56
14	28,55	19,61	14,25	10,29
15	24,65	16,93	12,95	9,12
16	21,77	14,87	11,06	8,09
17	19,56	13,16	10,25	7,24
18	17,64	11,74	9,09	6,56
19	16,15	10,54	8,14	6,03
20	14,78	9,71	7,51	5,61
22	11,49	8,12	5,85	4,38
24	9,12	6,85	4,77	3,64



Courbes représentant les variations de la viscosité de la glycérine en fonction de son hydratation aux températures de 10, 15, 20, 25°

Nous placions en abcisses la glycérine pure et hydratée et en ordonnées les viscosités correspondantes. Nous avons ainsi un réseau d'isothermes pour quatre températures. Nos courbes se rapprochent à mesure qu'augmente l'hydratation.

De nos expériences nous devons déduire :

1^o Que la viscosité de la glycérine varie beaucoup avec la température;

2^o Que cette viscosité diminue rapidement pour des proportions d'eau minimales.

TROISIÈME PARTIE

HYDRATATION DE LA GLYCÉRINE ET MESURE DE CETTE HYDRATATION

Pour hydrater la glycérine, il importait :

1^o De connaître la température et l'état hygrométrique de l'air ambiant pendant toute la durée de nos expériences ;

2^o D'avoir un milieu hydratant isolé pour éviter le plus possible les influences de l'air extérieur.

Pour savoir la température à chaque moment de l'expérience, nous avons employé un thermomètre enregistreur Richard. Celui-ci se compose d'un réservoir métallique à section ovoïde, fermé et complètement rempli d'alcool. Lorsque la température augmente, l'alcool, étant plus dilatable que l'enveloppe métallique, exerce sur cette dernière une pression qui tend à diminuer la courbure du tube. Les faibles déplacements ainsi produits sont transmis et amplifiés par une suite de leviers, dont le dernier muni d'une plume inscrit sur un cylindre tournant une ligne qui permet de suivre les variations avec le temps.

Le cylindre auquel un mécanisme d'horlogerie communique un mouvement de rotation uniforme est recouvert d'une feuille de papier quadrillé indiquant les jours et les heures.

Nous avons vérifié et réglé notre appareil par comparaison avec un thermomètre à mercure.

De même, pour connaître l'état hygrométrique de l'air ambiant, nous avons employé l'hygromètre enregistreur de Richard.

Cet appareil est basé sur le principe bien connu : un cheveu s'allonge en devenant humide. Il est composé par un faisceau de plusieurs cheveux préalablement dégraissés ; les extrémités sont fixes, la région centrale est attachée à un levier amplificateur commandant les mouvements de l'aiguille. L'allongement du cheveu n'étant pas proportionnel à l'état hygrométrique, on a institué un système de deux cames de forme convenable formant un levier mobile, pour que le déplacement de l'aiguille soit proportionnel à l'état hygrométrique. De même que pour le thermomètre enregistreur, le cylindre est muni d'un mouvement d'horlogerie et recouvert d'une feuille de papier quadrillé indiquant, avec l'état hygrométrique, les jours et les heures.

Nous avons vérifié et réglé cet appareil avec l'hygromètre d'Alluard donnant directement la force élastique de l'air ambiant.

L'état hygrométrique est extrêmement variable dans une même journée ; il passe par un minimum vers 2 heures, et un maximum vers 14 heures. Il en est de même de la température ; aussi, pour éviter le plus possible toutes ces variations d'état hygrométrique et de température, nous avons utilisé la technique suivante :

A l'intérieur d'une caisse en bois ayant les dimensions suivantes : longueur 70 cm., hauteur 40 cm., largeur 40 cm., nous avons placé l'hygromètre enregistreur, le thermomètre enregistreur et une cuve remplie d'eau, autour de laquelle nous avons disposé une série de flacons contenant la glycérine à étudier. Cette caisse munie d'un couvercle a été placée dans une seconde caisse ayant les dimensions

suivantes : longueur 90 cm., largeur 60 cm., hauteur 60 cm. L'espace laissé libre entre les deux caisses a été rempli de sciure de bois.

De cette façon, nous avons obtenu un état hygrométrique et une température à peu près constants.

Voici les résultats inscrits sur le thermomètre enregistreur et sur l'hygromètre enregistreur pendant les dix premières semaines.

	Température	Etat hygrométrique
23 mai au 30 mai	21°	0,71
30 mai au 6 juin	20°	0,70
6 juin au 13 juin	22°	0,69
13 juin au 20 juin	21°	0,69
20 juin au 27 juin	20°	0,70
27 juin au 4 juillet	23°	0,67
4 juillet au 11 juillet	21°	0,70
11 juillet au 17 juillet	20°	0,70
17 juillet au 25 juillet	20°	0,70
25 juillet au 1 ^{er} août	21°	0,70
Moyenne	21°	Moyenne 0,696
Maximum	23°	Maxim. 0,71
Minimum	20°	Minim. 0,67

Voici maintenant les flacons placés dans la caisse intérieure, avec la quantité de glycérine qu'ils contiennent :

15 flacons de 90 cc., diamètre de l'ouverture 23 mm.,
glycérine 50 cc.

2 flacons de 150 cc., diamètre de l'ouverture, 27 mm.,
glycérine 100 cc.

1 flacon de 150 cc., diamètre de l'ouverture, 29 mm.,
glycérine 100 cc.

1 flacon de 150 cc., diamètre de l'ouverture, 12 mm.,
glycérine 100 cc.

1 flacon de 1200 cc., diamètre de l'ouverture, 25 mm.,
glycérine 1 litre.

1 flacon de 1500 cc., gradué avec robinet à la partie
inférieure, diamètre de l'ouverture,
23 mm., glycérine, 1 litre.

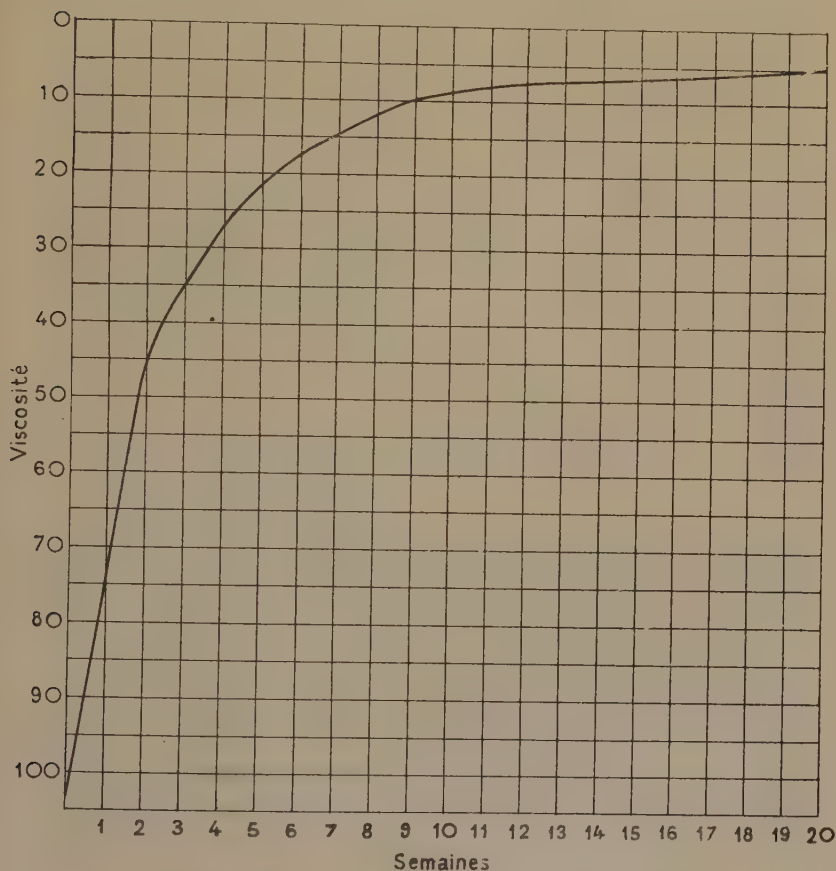
La glycérine employée a été mesurée en volume à 20°. A cette même température sa viscosité était de 104,86.

Chaque semaine nous avons prélevé un flacon de 90 cc., jusqu'à la neuvième semaine; nous avons ensuite espacé nos prélèvements. Nous avons déterminé la viscosité à la température de 20° et en nous rapportant au tableau 3, page 46, nous déduisons immédiatement l'eau absorbée par la glycérine.

Voici nos résultats :

Temps en jours	Minutes	Unités viscosimétriques	Eau absorbée %
7	126.31	secondes 75,99	2 à 3
14	75.42	" 45,42	5 à 6
21	58.42	" 35,22	7 à 8
28	41.02	" 27,02	9
35	36,18	" 21,78	10 à 11
42	29.01	" 17,41	12
49	24.49	" 14,89	13 à 14
56	19,54	" 11,94	15 à 16
63	16,52	" 10,12	17
91	12,28	" 7,48	20
112	11,07	" 6,67	20 à 21
126	10.42	" 6.42	20 à 21
140	10,12	" 6,12	21 à 22
154	9,52	" 5,92	22
189	8,31	" 5,11	22 à 23

Nous avons construit une courbe représentant cette hydratation, en mettant en abscisses le temps (semaines) et en ordonnées les viscosités.



Courbe représentant la vitesse d'hydratation de la glycérine

Nous remarquons que la glycérine s'hydrate assez vite : la première semaine elle absorbe 2 à 3 % d'eau ; au bout de quinze jours, nous avons déjà 6 % d'eau ; en un mois

l'hydratation atteint 10 %; en deux mois elle est de 17 %. A ce moment là, l'hydratation se ralentit beaucoup, puisqu'elle arrive seulement à 21 % d'eau en cinq mois. D'ailleurs, les dernières semaines de notre expérience, la viscosité diminue peu et nous pouvons dire que 22 % d'eau est le taux normal d'hydratation de la glycérine.

Notons que cette vitesse d'hydratation paraît très grande. Nos expériences ayant été faites avec 50 cc. de glycérine, il importait de savoir si un volume plus grand s'hydraterait aussi rapidement. C'est pour cela que nous avons placé dans la caisse intérieure deux flacons de même grandeur et de même ouverture, contenant chacun 100 cc. de glycérine. Voici ce que nous avons trouvé :

100 cc., 23 mai au 25 juillet, 35 jours; viscosité, 25,32; hydratation, 9 à 10 %.

100 cc., 23 mai au 22 août, 91 jours; viscosité 15,22; hydratation, 13 %.

Comme on le voit, l'hydratation atteint en deux mois 9,5 % et; en trois mois, elle arrive à 13 %, alors que pour obtenir le même taux d'hydratation avec 50 cc. de glycérine, il fallait à peu près moitié moins de temps.

Aussi avons-nous été amené à nous demander la quantité d'eau qu'absorberait un litre de glycérine pendant que 50 cc. s'hydrateraient à 20 %. Pour cela, nous avons pris un flacon de 1200 cc., l'ouverture étant de 25 mm.; nous avons versé 1000 cc. de glycérine. Du 23 mai au 25 octobre, c'est-à-dire cinq mois après, nous avons trouvé :

Viscosité, 55,16; hydratation, 4 à 5 %.

Donc nous devons conclure que la glycérine s'hydrate plus ou moins vite, suivant quelle se trouve en plus ou moins grande quantité.

Nous avons pensé également que le diamètre de l'ouverture du flacon devait influencer la vitesse d'hydratation. En effet, plus le contact avec l'air ambiant est grand, normalement, plus la glycérine devrait absorber d'eau. C'est pour cela que nous avons placé deux flacons de 150 cc. contenant 100 cc. de glycérine chacun, mais différents par l'ouverture: le diamètre d'ouverture du premier étant de 29 mm., celui du second de 12 mm. seulement.

Après avoir laissé ces deux flacons trois mois dans le milieu hydratant du 11 juillet au 17 octobre, voici les résultats que nous avons obtenus :

Flacon n° 1 : diamètre de l'ouverture, 29 mm., viscosité 13,05, 14 à 15 % d'eau.

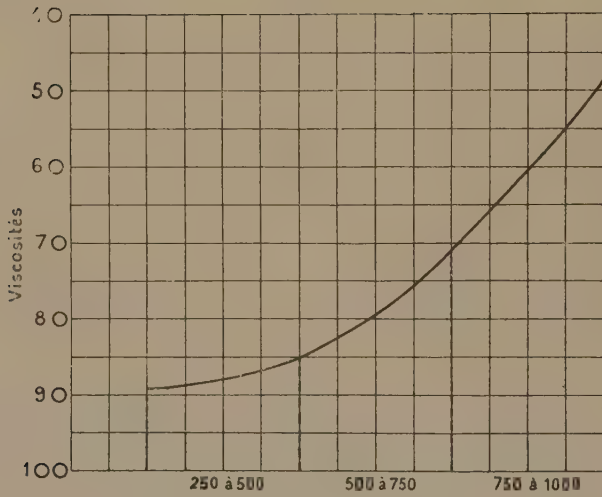
Flacon n° 2, diamètre de l'ouverture, 12 mm., viscosité 36,71, 7 % d'eau.

Nous déduisons que l'hydratation est d'autant plus rapide que le diamètre du flacon est plus grand.

Enfin nous avons pensé qu'il serait peut être intéressant de savoir comment se fait cette hydratation. Est-elle superficielle? ou se répand-elle uniformément dans tout le liquide? Pour cela nous avons placé dans notre milieu un flacon de 1500 cc., que nous avons gradué nous-mêmes. Ce flacon porte à la partie inférieure un robinet très étroit permettant de faire couler goutte à goutte la glycérine. Nous y avons introduit 1000 cc. de glycérine. Introduit le 30 mai, nous l'avons retiré le 25 octobre; nous avons soutiré la glycérine dans quatre récipients et nous avons mesuré la viscosité de la glycérine contenue dans chacun.

850 à 1000 cc., partie supérieure, viscosité 47,72, hydratation 5 à 6 %.

500 à 750, partie moyenne, viscosité 70,64, hydratation 3 %.



Courbe représentant la différence d'hydratation
d'un même flacon dans ses diverses parties.

partie moyenne inférieure 250 à 500 cm³

partie moyenne supérieure 500 à 700 cm³

partie supérieure 750 à 1000 cm³

250 à 500, partie moyenne, viscosité 85,32, hydratation 1 à 2 %.

0 à 250, partie inférieure, viscosité 89,06, hydratation 1 %.

Cette dernière expérience nous permet de dire que l'hydratation de la glycérine n'est pas la même dans toute la masse du liquide : elle est surtout superficielle. Alors que les couches inférieures s'hydratent peu (1 %), les couches moyennes atteignent 3 % et la partie supérieure 6 %. Cette hydratation s'est produite en cinq mois ; pour obtenir un taux d'hydratation de 20 % comme nous l'avons obtenu avec 50 cm³ de glycérine, il faudrait un temps assez considérable dans un flacon à ouverture ordinaire (23 mm.) comme celui que nous avons employé.

En un mot l'hydratation va en diminuant à mesure qu'on pénètre dans la masse du liquide. Ceci seulement pour de grandes quantités de glycérine : en effet pour 50 et 100 cm³. l'hydratation est bien régulière.

CONCLUSION

Des résultats précédents que nous venons d'établir, nous allons conclure que la glycérine, abandonnée à l'air dans des conditions normales de température et de pression, dans un flacon non bouché, s'hydrate.

Cette hydratation peut atteindre avec le temps 22 % d'eau en volume.

La vitesse d'hydratation dépend et de la quantité de glycérine et de la grandeur de l'ouverture du flacon. La glycérine placée dans un flacon à goulot étroit s'hydrate beaucoup moins vite que cette même glycérine placée dans un flacon à large ouverture; 100 cm³ s'hydratent moins rapidement que 50 cm³ et beaucoup plus vite que 1000 cm³. Enfin l'hydratation, tout en étant surtout superficielle, s'étend quelque peu dans la masse du liquide.

Il importe donc pour le pharmacien de conserver la glycérine dans des flacons bouchés.

C'est la conclusion à laquelle tendait notre travail.

Vu, bon à imprimer,
Le Président de la Thèse,
E. TASSILLY

Vu,
Le Doyen de la faculté,
P. GUÉRIN

Vu et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) Tables annuelles de Constantes et Données numériques. Vol. VII, p. 43.
- (2) Rapport de M. REGNAULT. *Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres. Annales de Chimie et Physique* (7), p. 50, 1843.
- (3) VLÈS. *Cours sur la physico-chimie des pétroles*, p. 7.
- (4) SIGALAS. *Précis de physique*, p. 101.
- (5) CHARTROU. *Pétroles naturels et artificiels*, p. 117.
- (6) ENGLER. *Normen für das Viscosimeter. Zeit für angew*, 1892, p. 725.
- (7) REDWOOD. *On viscosimetry or viscometry. The Journal Soc. Chem. Indust.*, 1886, p. 121.
- (8) SCHMID. *Beitrag zur Kenntniss der Schmieröle. Chemiker Zeitung*, 1885, p. 1514.
- (9) REDWOOD. *Pétroleum*, vol. II, p. 608.

- (10) MESSNER. *Chem. Revue*, 1913, p. 123.
 - (11) HOLDE. *Untersuchung der Schmiermittel*, 1^{re} édition, 1897, p. 51.
 - (12) LAMANSKY NOBEL. *Untersuchungen über Schmieröle. Dinglers Polyf. Journ.*, 1883, p. 29.
 - (13) SCHUBLER. *Technol. d. Oele und Fette*, 1892, p. 267.
 - (14) CHUCHEFFSKY. *Etude sur les lubrifiants. Rev. Chim. Indust.*, 1898, p. 220.
 - (15) KILLING. *Eine einfache Methode zur Untersuchung von Butten auf fremde Fette. Zeit für Angew.*, 1894, p. 643.
 - (16) BARBEY. *Revue Mécan.*, 1898, II, p. 284.
 - (17) DOOLITTLE. *The torsion viscosimeter. Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1893, p. 709.
 - (18) CHARTROU. *Pétroles naturels et artificiels*, p. 120.
-

